



(19)

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA

(11) N.º de publicación: ES 2 037 596

(21) Número de solicitud: 9101798

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: B01J 21/06

C07B 33/00

(12)

## SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación: 31.07.91

(71) Solicitante/es:  
Universidad Politécnica de Valencia,  
Camino de Vera, s/n  
Valencia, ES

(43) Fecha de publicación de la solicitud: 16.06.93

(72) Inventor/es:  
Cambior Fernández, Miguel Angel;  
Corma Canós, Avelino y  
Pérez Pariente, Joaquín

(43) Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
16.06.93

(74) Agente: No consta.

(54) Título: Síntesis de un silicoaluminotitanato isomorfo a la zeolita Beta, activo para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos.

(57) Resumen:

Síntesis de un silicoaluminotitanato isomorfo a la zeolita Beta, activo para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos.

El material usado como fuente de TiO<sub>2</sub> se hidroliza en una disolución acuosa de tetraetilamonio, se diluye con agua, y en la disolución resultante se hidroliza el reactivo fuente de "Y", (p.e., sílice); a la mezcla obtenida se añade con agitación una disolución conteniendo la fuente de X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al); el gel resultante se calienta en autoclave a temperatura entre 80 y 200°C. los silicoaluminotitanatos obtenidos, isomorfos a la zeolita Beta, son activos para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos; después de activarlo por calcinación entre 350 y 800°C son capaces de oxidar selectivamente alkanos lineales y ramificados y cicloalcanos a alcoholes y cetonas, fenol a catecol e hidroquinona, y alquenos a epóxidos; con un intercambio posterior con H<sup>+</sup> o precursores de los mismos, permite preparar catalizadores bifuncionales oxidante-ácido/base.

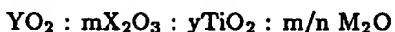
## DESCRIPCION

Recientemente se ha descrito (U.S. Pat. 4,410,501) la preparación de un titanosilicato isomorfo a la zeolita ZSM-5, denominado TS-1, que usando  $H_2O_2$  como oxidante cataliza la oxidación selectiva de olefinas a epóxidos, y de alkanos a alcoholes y cetonas, así como la hidroxilación de aromáticos y la amoxidación de cetonas en presencia de  $NH_3$  (D.R.C. Huybrechts, Ph. Buskeus, P.A. Jacobs, Preprints del III European Workshop Meeting, New Developments in Selective oxidation, Abril 1991). Se ha propuesto que los centros activos en este proceso son especies  $Ti=O$  ligadas a la red.

Las características estructurales de este material, con un sistema tridimensional de canales de unos 5,5 Å de diámetro, impone restricciones al tamaño del sustrato orgánico a oxidar que serían menos severas si se dispusiese de un material microporoso con el mismo tipo de centros y canales de mayor diámetro. La presente invención se refiere a la obtención de un titaniosilicoaluminato cristalino microporoso cuyas características estructurales permitirían el acceso a los centros activos del material de moléculas orgánicas más voluminosas que en el caso de la TS-1. En efecto, este material es isomorfo a la zeolita Beta (U.S. Pat. 3,308,069), la cual se presenta generalmente, como intercrecimiento de dos politipos (A y B), los cuales poseen un sistema tridimensional de canales cuyo diámetro es 7,3 x 6,0 Å (politipo A), ó 7,3 x 6,8 Å (politipo B) para los canales paralelos a los ejes cristalográficos a y b y 5,6 x 5,6 Å (politipo A) ó 5,5 x 5,5 Å (politipo B) para los paralelos al eje c. El material al que se refiere la presente invención contiene especies  $Ti=O$  dentro de una estructura tipo Beta, lo que le convierte en un catalizador apto para oxidaciones selectivas como las mencionadas previamente, a la vez que permite el acceso a los centros activos de moléculas orgánicas relativamente voluminosas.

La presente invención se refiere a la preparación de un material microporoso cristalino de estructura tipo zeolita Beta cuya red tridimensional está constituida por óxidos de Si, Al y Ti, así como a su uso como catalizador en reacciones de oxidación de compuestos orgánicos.

La fórmula general de dicho material, a partir de este momento denominado Beta-Ti, es en su forma anhidra una vez calcinado:



donde Y representa a uno ó varios cationes de valencia 4, preferentemente Si y Ge, X representa a uno ó varios cationes de valencia 3, preferentemente Al, Ga y B, y M representa a uno ó varios cationes de valencia n, preferentemente  $Na^+$ ,  $K^+$  ó  $H^+$ , los cuales pueden ser fácilmente cambiados por intercambio iónico.

El rango de composición de Beta-Ti viene determinado por:

$$0.005 \leq m \leq 0.2 \\ 0 < y \leq 0.1$$

La síntesis de la Beta-Ti se lleva a cabo en condiciones hidrotermales entre 80 y 200°C, preferiblemente entre 120 y 150°C, a partir de geles

cuya composición expresada en términos de relaciones molares está comprendida dentro de los siguientes rangos:

5	$SiO_2/TiO_2$	5 - 200	preferentemente	10 - 100
	$SiO_2/Al_2O_3$	5 - 2000	preferentemente	30 - 800
10	$OH^-/SiO_2$	0.1 - 1	preferentemente	0.3 - 0.6
	$H_2O/SiO_2$	10 - 200	preferentemente	10 - 30
15	$M^+/SiO_2$	0 - 0.5	preferentemente	0 - 0.2
	$TEA^+/SiO_2$	0.05-3.0	preferentemente	0.3 - 0.5

20 donde  $M^+$  es un catión alcalino, preferentemente  $Na^+$  ó  $K^+$  o una mezcla de ambos, que puede ser añadido, preferentemente como hidróxido o como una sal (preferentemente cloruro) ó como aluminato sódico ó como una mezcla de ambos.  $TEA^+$  representa el catión tetraetilamonio que puede ser añadido como haluro o como hidróxido, preferentemente como hidróxido. Como fuente de silice se utiliza, preferentemente sílice amorfa ó tetracoxisilanos, como tetraetilortosilicato. Como fuente de Ti se utilizan preferentemente alcóxidos de titanio, tales como isopropóxido ó tetraetóxido de Ti ó un haluro de Ti, preferentemente cloruro. Como fuente de aluminio se utiliza preferentemente aluminato sódico, u otra sal de Al, preferentemente nitrato.

25 La calcinación en aire a temperaturas superiores a los 450°C del producto cristalino obtenido, produce la combustión de los cationes  $TEA^+$  que contiene, dejando en su lugar  $H^+$ . Así, el producto calcinado contiene  $H^+$  y, en su caso, cationes alcalinos, preferentemente  $Na^+$  ó  $K^+$  ó ambos, todos los cuales son fácilmente intercambiables poniendo en contacto el producto con una disolución que contenga otros cationes, con agitación y temperatura adecuadas.

30 El isomorfismo del producto obtenido (Beta-Ti) con la zeolita Beta se evidencia por su patrón de difracción de Rayos. La presencia de una banda a unos  $960\text{ cm}^{-1}$  en su espectro infrarrojo denota la presencia de especies  $Ti=O$  en la red. Dicha banda no aparece en los espectros de la zeolita Beta.

35 El zeotipo Beta-Ti es activo como catalizador en reacciones de oxidación selectiva de compuestos orgánicos, en las que el agente oxidante puede ser un peróxido o hidroperóxido orgánico o inorgánico o agua oxigenada, la cual puede ser añadida directamente o generada "in situ". Ejemplos de reacciones en las que se ha visto su actividad son las oxidaciones de alkanos lineales y ramificados a alcoholes y cetonas; de cicloalcanos a los correspondientes alcoholes y cetonas, y en especial de ciclohexano, ciclooctano, ciclodecano y ciclododecano; de fenol a catecol e hidroquinona y de alquenos a epóxidos. Asimismo, la Beta-Ti puede catalizar la deshidratación de glicoles a alquenos y la dimerización de alcoholes.

El intercambio iónico permite obtener la Beta-Ti en forma ácida (protónica) o básica (con cationes alcalinos) con lo que es posible preparar catalizadores bifuncionales que contienen la función oxidante y una función ácido-base.

#### Ejemplos

##### Ejemplo 1:

Este ejemplo ilustra la preparación de Beta-Ti.

Se hidrolizan 0.74 g de tetraetilortotitanato (TEOTi) en 36.18 g de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, 40% disolución acuosa) con agitación hasta obtener una disolución clara y transparente. Se añaden 10 g de agua y se hidrolizan 11.74 g de Aerosil 200 (Degussa) en la disolución resultante. A la mezcla obtenida se añade con agitación una disolución conteniendo 0.13 g de sosa y 0.72 g de aluminato sódico (Carlo Erba, 56%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 37%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) en 10.06 g de agua. Finalmente, se añade a la mezcla una disolución con 0.22 g de  $\text{ClNa}$  y 0.58 g de CIK en 12 g de agua y se calienta a 135°C con agitación (60 r.p.m.) durante 20 horas. El producto se centrifuga, se lava hasta  $\text{pH} \leq 10$ , se seca a 80°C y se calcina a  $T > 400^\circ\text{C}$ .

Se obtiene un material con un patrón de difracción de Rayos X correspondiente al de una zeolita Beta de alta cristalinidad. El contenido en  $\text{TiO}_2$  analizado por FRX es de un 1.9% en peso. La relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , es aproximadamente 32. El espectro infrarrojo después de calcinada, muestra una banda a  $960\text{-}950 \text{ cm}^{-1}$  característica del grupo  $\text{Ti=O}$ .

##### Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la obtención de Beta-Ti a partir de mezclas de reacción con menor contenido en cationes alcalinos y en aluminio que en el ejemplo anterior.

Se hidrolizan 0.38 g de TEOTi en 36.69 g de TEAOH (40% disolución acuosa) con agitación hasta obtener una disolución clara y transparente. Se añaden 10 g de agua y se hidrolizan 11.74 g de Aerosil 200 (Degussa) en la disolución resultante. A esta mezcla se añade con agitación una disolución obtenida al disolver 0.04 g de  $\text{NaOH}$ , 0.06 g de KOH y 0.089 g de aluminato sódico en 21.40 g de agua y se calienta a 135°C con agitación (60 r.p.m.) durante 40 horas. El producto se centrifuga, se lava hasta  $\text{pH} \leq 10$ , se seca a 80°C y se calcina a 580°C.

Se obtiene un material con un patrón de difracción de Rayos X correspondiente a una zeolita Beta de alta cristalinidad, con un 1.5% de  $\text{TiO}_2$  en peso (FRX) y relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3, \approx 80$ . En el espectro infrarrojo de la muestra calcinada aparece una banda a  $960\text{-}990 \text{ cm}^{-1}$  característica del grupo  $\text{Ti=O}$ .

##### Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de Beta-Ti en ausencia de cationes alcalinos.

Se hidrolizan 2.16 g de tetraetilortotitanato (TEOTi) en 36.14 g de una disolución acuosa al 40% de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), con agitación hasta obtener una disolución clara y transparente. Se añaden 11.76 g de agua y se hidrolizan 11.35 g de Aerosil 200 (Degussa) en la disolución resultante. A la mezcla obtenida se

añade con agitación una disolución conteniendo 2.88 g de TEAOH (disolución acuosa al 40%), y 0.37 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en 20.19 g de agua. La mezcla resultante se calienta a 135°C con agitación (60 r.p.m.) durante 62 horas. El producto se centrifuga, se lava hasta  $\text{pH} \leq 10$ , se seca a 80°C y se calcina a  $T > 400^\circ\text{C}$ .

Se obtiene un material con un patrón de difracción de Rayos X correspondiente al de una zeolita Beta de alta cristalinidad. El contenido en  $\text{TiO}_2$  es de un 3.3% en peso (fluorescencia de Rayos X) y la relación  $(\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$  es de 100. El espectro infrarrojo muestra una banda a  $960\text{-}950 \text{ cm}^{-1}$  característica del grupo  $\text{Ti=O}$ .

##### Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la utilización de Beta-Ti en su forma sódica como catalizador para la oxidación de un cicloalcano con un tamaño tal que la Ti-silicalita muestra restricciones geométricas, tal como el ciclododecano.

Se introducen en un autoclave 2.74 g de ciclododecano (Fluka), 6.4 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Foret, disolución acuosa al 30%), 32 ml de metiletil cetona (Panreac) y 0.100 g de Beta-Ti ( $\text{Si}/\text{Al} \approx 15$ ,  $\text{Si}/\text{Ti} \approx 53$ ) obtenida según el ejemplo 1, calcinada a 580°C, intercambiada con  $\text{ClNa}$  y calcinada de nuevo a 500°C y se calienta a 100°C. A las 27.7 horas se añaden 6.4 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y al las 48.2 horas 6.4 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 20 ml de  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ . A las 70 horas se obtienen los siguientes rendimientos (gramos de producto/(g de ciclododecano y derivados)):

	Ciclododecanona	:	43.1%
35	Ciclododecanol	:	8.7%
	Ciclododecanodiol	:	8.1%
	Ciclododeceno	:	1.1%

##### Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la utilización de Beta-Ti en su forma ácida (protónica) como catalizador para la oxidación de ciclododecano a ciclododecanol y ciclododecanona.

Se introducen en un autoclave 2.74 g de ciclododecano, 6.4 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%), 32 ml de  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$  y 0.100 g de Beta-Ti ( $\text{Si}/\text{Al} \approx 40$ ,  $\text{TiO}_2 \approx 1.5\%$ ) obtenida según ejemplo 2 y calcinada a 580°C y se calienta a 100°C. A las 16 horas se obtienen los siguientes rendimientos:

	Ciclododecanona	:	6.9%
50	Ciclododecanol	:	4.1%
	Ciclododeceno	:	1.0%
	Ciclododecanodiol	:	.5%

Después de una nueva adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (6.4 ml) se obtienen los siguientes rendimientos a las 40.6 horas:

	Ciclododecanona	:	20.6%
60	Ciclododecanol	:	7.0%
	Ciclododeceno	:	1.1%
	Ciclododecanodiol	:	2.2%

##### Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la utilización de Beta-Ti en su forma ácida como catalizador para la oxidación de ciclododecano a ciclododecanol y ciclododecanona.

Se introducen en un autoclave 2.74 g de ciclododecano (Fluka), 6.4 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Foret, disolución acuosa al 30% P/V), 32 ml de metiletilectona (Probas) y 0.100 g de la Beta-Ti obtenida según el ejemplo 3, calcinada a 580°C y se calienta el autoclave a 100°C.

A las 9 horas se obtienen los siguientes rendimientos (g de producto/(g de ciclododecano + derivados)):

Ciclododecanona	:	15.2%
Ciclododecanol	:	6.1%
Ciclododeceno	:	1.4%
Ciclododecanodiol	:	2.3%

Después de una nueva adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 6.4 ml) se obtienen los siguientes rendimientos a las 22.7 horas:

Ciclododecanona	:	30.6%
Ciclododecanol	:	5.0%
Ciclododeceno	:	0%
Ciclododecanodiol	:	4.9%

5 Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra la utilización de Beta-Ti para la oxidación selectiva de ciclohexano a ciclohexanol y ciclohexanona.

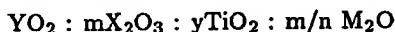
10 Se introducen en un matraz 3.88 g de ciclohexano, 2.56 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (disolución acuosa al 30% P/V), 50 ml de metiletilectona y 1.100 g de Beta-Ti preparada según el ejemplo 3, calcinada a 580°C, y se calienta a reflujo a 55°C.

15 A las 3 horas se obtienen los siguientes rendimientos (g de producto/g de ciclohexano + derivados):

Ciclohexanona	:	12.0 %
Ciclohexanol	:	11.5 %

## REIVINDICACIONES

1. Síntesis de un silicoaluminotitanato isomorfo a la zeolita Beta, activo para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos, caracterizada porque el silicoaluminotitanato es una variedad de zeotipos contenido Ti, isomorfo a la zeolita Beta y cuya fórmula anhidra en término de óxidos corresponde a :



en donde Y es un elemento tetravalente, preferentemente Si y/o Ge; X es un elemento trivalente, preferentemente Al y/o Ga y/o B; y M es un catión o mezcla de cationes orgánicos o inorgánicos de valencia n, introducidos en el material por síntesis o por intercambio iónico.

2. Síntesis de un silicoaluminotitanato isomorfo a la zeolita Beta, activo para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos, según la reivindicación 1, caracterizada porque el material usado como fuente de  $\text{TiO}_2$  se hidroliza en una disolución acuosa de tetraetilamonio, manteniendo agitación hasta obtener una disolución clara y transparente. Esta se diluye con agua, preferentemente desionizada, y en la disolución resultante se hidroliza el reactivo fuente de Y, como por ejemplo sílice. A la mezcla obtenida se añade con agitación una disolución conteniendo la fuente de  $\text{X}_2\text{O}_3$ , como por ejemplo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o  $(\text{NO}_3)_3\text{Al}$ , y de desechar hidróxido alcalino, como por ejemplo hidróxido sódico. En caso de que se deseé que la muestra contenga cationes alcalinos, se puede también añadir a la anterior mezcla, una disolución de una sal de Na y K, como por ejemplo  $\text{ClNa}$  y  $\text{ClK}$ .

3. Síntesis de un silicoaluminotitanato isomorfo a la zeolita Beta, activo para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizada porque el gel resultante, según la reivindicación 2, se calienta en autoclave a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 120 y 180 °C durante un periodo entre 15 horas y cuatro días, y preferentemente entre 20 y 48 horas.

4. Síntesis de un silicoaluminotitanato isomorfo a la zeolita Beta, activo para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos, según las rei-

vindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el producto formado, se lava y seca a 80°C. El zeotipo final contenido Ti en red, presenta el mismo difractograma de Rayos X que una zeolita tipo Beta. Si se calcina a 550°C sigue presentando el mismo diagrama de difracción que la zeolita Beta, pero además el espectro de infrarrojo muestra, en los zeotipos contenido Ti, una banda a 960-950  $\text{cm}^{-1}$ .

- 5. Síntesis de un silicoaluminotitanato isomorfo a la zeolita Beta, activo para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la composición del gel de síntesis está comprendida en los siguientes rangos, en términos de relaciones molares:
  - $\text{YO}_2/\text{TiO}_2$  entre 5 y 200, y preferentemente entre 10 y 100.
  - $\text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_3$ , entre 5 y 2000, y preferentemente entre 30 y 800.
  - $\text{OH}^-/\text{YO}_2$  entre 0.1 y 1.0, y preferentemente entre 0.3 y 0.6.
  - $\text{H}_2\text{O}/\text{YO}_2$  entre 10 y 200, y preferentemente entre 10 y 30.
  - $\text{M}/\text{YO}_2$  entre 0.0 y 0.5, y preferentemente entre 0 y 0.2.
  - $\text{TEA}^+/\text{YO}_2$  entre 0.05 y 3.0, y preferentemente entre 0.3 y 0.5.
- 6. Síntesis de un silicoaluminotitanato isomorfo a la zeolita Beta, activo para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el producto obtenido, después de activarlo por calcinación entre 350 y 800°C, y preferentemente entre 400 y 650°C, son capaces de oxidar selectivamente alcoholes lineales y ramificados y cicloalcanos a alcoholes y cetonas, fenol a catecol e hidroquinona, y alquenos a epóxidos. Así mismo, es activo como catalizador para la deshidratación de glicoles a alquenos, y para la dimerización de alcoholes.
- 7. Síntesis de un silicoaluminotitanato isomorfo a la zeolita Beta, activo para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos, según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el producto obtenido, con un intercambio posterior con  $\text{H}^+$  o precursores de los mismos, iones alcalinos, di o trivalentes, permite preparar catalizadores bifuncionales oxidanteácido/base.

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA

(11) ES 2 037 596

(21) N.º solicitud: 9101798

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 31.07.91

(32) Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: B01J 21/06, C07B 33/00

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US-A-4410501 (TARAMASSO et al.)	1-7
A	GB-A-2193202 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES)	1-7
A	EP-A-311983 (MONTEDIPE)	1-7
A	EP-A-102655 (ANIC)	6,7
A	EP-A-102097 (ANIC)	6,7

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 19.10.92	Examinador P. Fernández Fernández	Página 1/1
--	--------------------------------------	---------------